Communications Canada

Canadian Conservation Institute | Institut canadien de conservation

CCI Notes 17/1

The Beilstein Test

A Simple Test to Screen Organic and Polymeric Materials for the Presence of Chlorine

Introduction

Chlorinated organic materials are generally considered unsuitable for long-term conservation and museum applications because of their potential to harm objects through degradation and production of acidic gases or the migration of additives such as plasticizers. Although these materials can be analyzed in detail in the laboratory, a simple test, the Beilstein Test, can be used by conservators to screen their own materials for the presence of chlorine without having to submit samples for laboratory analysis.

The Beilstein Test

The test is based on the reaction of chlorine with copper compounds at the high temperatures found in burner flames, to produce excited, green-coloured copper atoms or ions that cause the normally colourless (or very slightly blue) flame to flare brilliant green (or sometimes blue-green).

Procedure for the Beilstein Test

A copper wire thick enough not to melt too quickly (such as the 12 or 14-gauge copper wire used for wiring houses, stripped of its insulation), is heated to glowing red in the flame of a Bunsen burner or propane torch. Heating is continued until no colour (other than the nearly invisible, slightly blue torch flame) is visible. There should be no green colour in the flame. Intermittent washes of the wire with dilute nitric acid (10%) and water may remove materials causing unwanted coloration. If washing fails, try a new wire. Once it is clean, take care to avoid [illegible]ing it with fingers or objects other than the test material. When the flame is colourless, the test can proceed.

The test is best carried out in subdued lighting so that the colour of the flame can be seen easily. Vapours, fumes, or smoke from the sample must envelop the hot copper wire in the flame so that reactions between the tested material and the hot copper can occur. This can be accomplished in several ways.

1. Heat the wire to red heat then quickly touch a piece of the sample with it and immediately return the wire to the flame. A plume of green is a positive test for the presence of chlorine. The entire sample should not be touched with the hot wire. Some plastics (cellulose nitrate, Celluloid) may burst into flame (usually considered a positive test for cellulose nitrate).

2. With the wire red-hot and still at the edge of the flame, bring a fragment of the sample near the flame

1030 Innes
Ottawa, Canada
K1A 0C8

Canada

in the vicinity of the wire until it chars and the smoke produced envelops the wire. A green flame is a positive test for the presence of chlorine.

3. With the red hot-wire in the flame, place a fragment of the sample near or into the flame until it starts to char. Move the smoking sample to the air intake at the base of the burner so that the smoke is drawn in with air and intimately mixed with the flame gases. A green flame surrounding the copper wire is a positive test for chlorine.

4. Heat the wire to red heat then immediately touch a piece of the sample held beside the air intake at the base of the burner or torch with it, so that some of the fumes produced are drawn into the flame. The production of a green flame is again a positive test for chlorine.

The fourth method described in the most sensitive. It is also the best method to detect the presence of a volatile chlorinated material (perhaps a solvent such as methylene chloride).

Discussion

The Beilstein test has been used for many decades for the analysis of organic and polymeric materials (Shriner, et. al., 1964; Vogel, 1966). A very similar test is now used by refrigeration technicians to detect and localize leaks of FREON-type refrigerants (chlorinated and fluorinated hydrocarbons). This test has been recommended for detecting PVC coin storage products (Sharpless, 1980).

This test is quite sensitive and requires very little sample. There are, however, several possible sources of error. Residues from fingerprints can give weak false positive results. Chlorinated inorganic materials (pigments, fillers) can also give a false positive test. Because they are usually not present, they rarely interfere with the test. The major difficulty encountered is usually the too rapid volatilization of the sample, especially if it is a solvent. These volatiles are lost so quickly that they do not have the time to react with the copper wire. It is to avoid this problem that the fourth method described above – introducing the fumes at the air intake for the flame – is recommended.

The test is suitable for screening a wide variety of products including plastic films and sheets, adhesives, rubbers, coatings, solvents and fabricated items. Commonly found materials which give positive tests include poly(vinyl chloride), poly(vinylidene chloride), chlorinated rubbers, chlorinated epoxies, and chlorinated solvents or any compositions containing these materials.

The Beilstein Test has been used to examine a variety of materials at the Analytical Research Services laboratory. The presence or absence of chlorinated organics was confirmed by infrared spectroscopy or radio-isotope excited X-ray energy spectrometry. The results are presented in the table below.

Beilstein Test Results for Various Polymeric Organic Materials

Object Tested	Result	Infrared or X-ray Energy Spectroscopic Result
AdSol 604 poly(vinyl acetate) emulsion (Adhesive Solutions Ltd)	+	no Cl (by XES)
Aircap bubble pack –large bubbles (Smith Packaging)	–	polyethylene
Aircap bubble pack –small bubbles (Smith Packaging)	+	polyethylene + poly(vinylidene chloride)
Alcoa Film Clear Plastic Food Wrap (Alcan)	+	poly(vinyl chloride) + ester
Baggies (Colgate Palmolive)	–	polyethylene
Clear Plastic Film	+	poly(vinyl chloride)
Clear Plastic Film	+	poly(vinyl chloride)
Document Protector Oxford No. M721 R (Carr McLean)	–	isotactic polypropylene
Document Protector DSS Stock No. 7510-21-843-7250	+	poly(vinyl chloride) + ester
Document Protector (Source unknown)	–	cellulose acetate
PVC glove (Fisher Scientific)	+	poly(vinyl chloride)
Glad Sacs	–	polyethylene
Hydrochloric acid (0.05%)	+	reagent HCl

Beilstein Test Results for Various Polymeric Organic Materials (*concluded*)

Object Tested	Infrared or X-ray Result	Energy Spectroscopic Result
Kodak Protective Photograph Sleeve	–	cellulose acetate
Magna-tac 1577 XH poly(vinyl acetate) emulsion (Beacon Chem. Co. Inc.)	–	some Cl (by XES)
Mactac wall covering		
surface nap	–	
adhesive back	+	
MYLAR, 0.25 mil (Dupont)	–	poly(ethylene terephthalate)
Parafilm "M" (American Can Co.)	–	hydrocarbon wax
Saran Wrap (DOW)	+	poly(vinylidene chloride) + ester
Snap-in-Page No. P1042 3-ring photo slide enclosure (Desmarais & Freres)	+	poly(vinyl chloride) + ester
Snap-in-Page No. P1045 3-ring photo enclosure (Desmarais & Freres)	+	poly(vinyl chloride) + ester
Stretch n' Seal (ESSO)	+	poly(vinyl chloride) + ester
Swifts 2928 poly(vinyl acetate) emulsion (ESCHEM Canada Ltd)	+	strong Cl (by XES)
VIS 3-ring photo slide enclosure	+	poly(vinyl chloride)

References

Sharpless, Thomas W. "Corrosion: The Problem of Storage." *The Numismatist*, October, 1980: 2453.

Shriner, Ralph L., Fuson, Reynold C., and Curtin, David Y. *The Systematic Identification of Organic Compounds: A Laboratory Manual*. 5th ed. New York: John Wiley and Sons Inc., 1964: 64.

Vogel, Arthur I. *Elementary Practical Organic Chemistry. Part 2: Qualitative Organic Analysis*. 2nd ed. London: Longmans, Green and Co. Ltd., 1966: 96.

by R. Scott Williams
Analytical Research Laboratory

Copies are also available in French.

Texte également publié en version française

©Communications Canada, 1989

Cat. No.: NM 95-57/17-1-1989E
ISSN 0714-6221

January 1989

Communications Canada

Institut canadien de conservation

Canadian Conservation Institute

Notes de l'ICC 17/1

Le test Beilstein

Une méthode simple pour déceler la présence de chlore dans les matériaux organiques et polymériques

Introduction

Les matériaux organiques chlorés sont généralement considérés comme ne pouvant convenir à la conservation à long terme des objets et il est déconseillé de les utiliser dans les musées. En effet, ils risquent d'endommager les objets car, en se dégradant, ils libèrent des gaz acides ou contiennent des additifs, comme les plastifiants, susceptibles de migrer. On peut procéder à une analyse détaillée de ces substances en laboratoire, mais il existe un test simple, le test Beilstein, qui permet aux restaurateurs de s'assurer que les produits utilisés ne contiennent pas de chlore sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à des analyses en laboratoire.

Le test Beilstein

Ce test est fondé sur la réaction du chlore en présence de composés du cuivre, à des températures élevées comme celles que produit la flamme des brûleurs; cette réaction a pour effet de produire des atomes ou des ions de cuivre excités, de couleur verte, qui confèrent à la flamme normalement incolore (ou à peine bleutée) une coloration vert brillant (ou parfois bleu-vert).

Mode opératoire

Dans la flamme d'un bec Bunsen ou d'un brûleur au propane, chauffer au rouge un fil de cuivre assez gros pour ne pas fondre trop rapidement (par exemple, un fil électrique en cuivre de calibre 12 ou 14 pour usage domestique, dont on a enlevé la gaine isolante). Continuer à chauffer le fil jusqu'à ce que toute couleur (sauf celle de la flamme du bec, légèrement bleutée et à peine visible) ait disparu. La flamme ne devrait présenter aucune coloration verte. Il se peut qu'en plongeant de temps à autre le fil dans un bain d'eau et d'acide nitrique (10 %), on parvienne à éliminer les éléments qui causent la coloration non voulue. Si cette opération s'avère infructueuse, utiliser un autre fil. Une fois que le fil est nettoyé, on doit s'abstenir de le toucher du doigt et s'assurer que le seul objet avec lequel il peut se trouver en contact est le matériau soumis à un essai. Le test ne doit avoir lieu que lorsque la flamme est parfaitement incolore.

Il vaut mieux effectuer le test sous un éclairage réduit afin de bien distinguer la couleur de la flamme. Les vapeurs, les gaz ou la fumée qui se dégagent du matériau soumis à un essai doivent envelopper le fil de cuivre chauffé, de façon à ce que des réactions puissent se produire. On peut procéder de diverses façons :

1. Chauffer au rouge le fil de cuivre, puis toucher aussitôt avec celui-ci un fragment du produit soumis à l'essai; remettre ensuite le fil immédiatement dans la flamme. Si la flamme se teinte de vert, c'est que la produit testé contient du chlore. N'appliquer le fil chauffé que sur un fragment de l'échantillon et non sur le produit tout entier. Certains plastiques (par exemple, le

1030 Innes
Ottawa, Canada
K1A 0C8
(613) 998-3721

Canada

nitrate de cellulose et le Celluloid) peuvent s'enflammer soudainement (ce qui est généralement considéré comme un test positif dans le cas du nitrate de cellulose).

2. Tenir dans la flamme, près du bord, le fil chauffé au rouge, et placer près de la flamme, à proximité du fil, un fragment de l'échantillon jusqu'à ce qu'il commence à se carboniser et que la fumée enveloppe le fil. Si la flamme se teinte de vert, c'est que l'échantillon contient du chlore.

3. Tenir le fil chauffé au rouge dans la flamme et placer un fragment de l'échantillon à proximité de celle-ci, ou bien dedans, jusqu'à ce qu'il commence à se carboniser. Rapprocher aussitôt ce fragment de la prise d'air, à la base du brûleur, pour que la fumée soit attirée dans le brûleur et se mêle intimement avec le mélange de gaz combustibles. Si la flamme se teinte de vert autour du fil de cuivre, le test est positif.

4. Chauffer le fil au rouge et toucher immédiatement avec celui-ci un morceau de l'échantillon que l'on tient près de la prise d'air à la base du brûleur, de façon à ce qu'une partie des gaz libérés soient attirés vers la flamme. Si la flamme se teinte de vert, le test est positif.

La quatrième méthode décrite ci-dessus est la plus précise et la meilleure pour déceler la présence d'une substance chlorée volatile (par exemple, le chlorure de méthylène, un solvant).

Conclusion

Le test Beilstein est utilisé depuis plusieurs dizaines d'années pour l'analyse des matériaux organiques et polymériques (Shriner, et. al., 1964; Vogel, 1966). Les techniciens en réfrigération ont maintenant recours à un test tout à fait semblable pour déceler et repérer les fuites de frigorigènes de type FRÉON (hydrocarbures chlorés et fluorés). Il a été recommandé d'utiliser ce test pour la détection du chlorure de polyvinyle (PCV) dans les produits servant à la mise en réserve des collections numismatiques (Sharpless, 1980).

Le test Beilstein est très précis et ne nécessite qu'une toute petite quantité de la substance à analyser. Il y a toutefois plusieurs sources d'erreur possibles. Les dépôts laissés par les doigts peuvent donner des résultats faiblement marqués, qui sont en réalité « faussement positifs ». Les matières inorganiques chlorées (pigments, produits de bouchage) peuvent aussi donner des résultats faussement positifs. Mais comme elles ne sont généralement pas présentes dans les matériaux soumis aux essais, elles risquent peu de nuire au test. Le plus souvent, la principale difficulté provient de la volatilisation trop rapide de l'échantillon, en particulier dans le cas des solvants. Ces produits volatils se dissipent si rapidement qu'ils n'ont pas le temps de réagir avec le fil de cuivre. Pour éviter ce problème, il est recommandé d'utiliser la quatrième méthode décrite ci-dessus, dans laquelle les gaz sont exposés à la prise d'air de la flamme.

Le test se prête à la vérification d'une large gamme de produits, y compris les pellicules et les feuilles en plastique, les adhésifs, les caoutchoucs, les revêtements, les solvants et les articles fabriqués industriellement. Parmi les substances courantes qui produisent des résultats positifs, il convient de mentioner le chlorure de polyvinyle, le chlorure de polyvinylidène, les caoutchoucs chlorés, les résines époxydes chlorées et les solvants chlorés, ainsi que tout composé contenant ces produits.

Divers matériaux ont été soumis à ce test au laboratoire du Service de la recherche analytique de l'ICC. La présence ou l'absence de matières organiques chlorées a ensuite été confirmée par spectroscopie infrarouge ou par spectrométrie des rayons X excités par radio-isotopes. Le tableau ci-dessous présente les résultats de cette analyse.

Résultats du test Beilstein effectué sur divers matériaux organiques et polymériques

Objet testé	Résultat	Résultat de l'examen par spectroscopie infrarouge ou par spectrométrie des rayons X
AdSol 604 émulsion d'acétate de polyvinyle) (Adhesive Solutions Ltd)	+	pas de Cl (rayons X)
Feuille de plastique à bulles d'air Aircap pour emballage –grosses bulles (Smith Packaging)	–	polyéthylène
Feuille de plastique à bulles d'air Aircap pour emballage –petites bulles (Smith Packaging)	+	polyéthylène et chlorure de polyvinylidène
Pellicule Alcoa Emballage de plastique transparent pour les aliments (Alcan)	+	chlorure de polyvinyle et ester
Baggies (Colgate Palmolive)	–	polyéthylène

Résultats du test Beilstein effectué sur divers matériaux organiques et polymériques (*suite*)

Objet testé	Résultat	Résultat de l'examen par spectroscopie infrarouge ou par spectrométrie des rayons X
Pellicule de plastique transparent	+	polychlorure de vinyle
Protège-documents Oxford, n° M721 R (Carr McLean)	–	polypropylène isotactique
Protège-documents MAS N° 7510-21-843-7250	+	polychlorure de polyvinyle et ester
Protège-documents (origine inconnue)	–	acétate de cellulose
Gants PCV (Fisher Scientific)	+	chlorure de polyvinyle
Sacs Glad	–	polyéthylène
Acide chlorhydrique (0,05 %)	+	réactif HC1
Manchon protecteur pour photos Kodak	–	acétate de cellulose
Magna-tac 1577 XH émulsion d'acétate de polyvinyle (Beacon Chem. Co. Inc.)	–	traces de C1 (rayons X)
Revêtement mural Mactac		
endroit	–	
adhésif au revers	+	
MYLAR, 0,25 mil (Dupont)	–	polyéthylène téréphthalate
Parafilm « M » (American Can Co.)	–	paraffine
Saran Wrap (DOW)	+	chlorure de polyvinylidène et ester
Snap-in-Page N° P1042 Protège-photos à trois anneaux (Desmarais & Frères)	+	chlorure de polyvinyle et ester
Snap-in-Page N° P1045 Protège-photos à trois anneaux (Desmarais & Frères)	+	chlorure de polyvinyle et ester
Stretch n' Seal (ESSO)	+	chlorure de polyvinyle et ester
Swifts 2928 émulsion de polyacétate de vinyle (ESCHEM Canada Ltd)	+	forte teneur en C1 (rayons X)
VIS Protège-photos à trois anneaux	+	chlorure de polyvinyle

Bibliographie

Sharpless, Thomas W. « Corrosion : The Problem of Storage », *The Numismatist*, octobre 1980, p. 2453.

Shriner, Ralph L., Fuson, Reynold C. et Curtin, David Y. *The Systematic Identification of Organic Compounds : A Laboratory Manual*, 5e édition, New York, John Wiley and Sons Inc., 1964, p. 64.

Vogel, Arthur I. *Elementary Practical Organic Chemistry. Part 2 : Qualitative Organic Analysis*, 2e édition, Londres, Longmans, Green and Co. Ltd., 1966, p. 96.

par R. Scott Williams
Laboratoire de recherche analytique

Texte également publié en version anglaise

Copies are also available in English

©Communications Canada, 1989

N° de cat. : NM 95/5717-1-1989F
ISSN 0714-6221

Janvier 1989